Zur Kenntnis des o-Toluchinolins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Karl Schöffel

aus

Mannheim.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.

1912.

Dekan:
Geheimrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0144

Einleitung.

Von den Chlorderivaten des ortho-Toluchinolins war bis jetzt nur das omega-Produkt bekannt, welches das Chloratom in der Seitenkette enthält. Diese auch als ortho-Chinobenzylchlorid bezeichnete Verbindung ist früher von Volger[1]), Lang[2]) u. a. als Bromprodukt beschrieben und erst später durch Howitz und Noether[3]) als Chlorderivat erkannt worden. Von den Chlorsubstitutionsprodukten des ortho-Toluchinolins, die das Chloratom im Benzolkern des Chinolinringes enthalten, müssen die ana- und die para-Verbindung leicht aus den betreffenden Amidotoluchinolinen mittels der Sandmeyerschen Reaktion zu erhalten sein.

Auf Anregung von Herrn Dr. Howitz versuchte ich, diese beiden Verbindungen darzustellen und daraus die Nitro- und Amidoprodukte zu gewinnen.

Durch Nitrierung des para-Chlor-ortho-Toluchinolins mußte die ana-Nitroverbindung und durch Nitrierung des ana-Chlor-ortho-Toluchinolins die para-Nitroverbindung zu erhalten sein. Bei der Reduktion der betreffenden Chlor-Nitro-ortho-Toluchinoline hätte man normaler Weise die entsprechenden Chlor-Amido-ortho-Toluchinoline erwarten sollen, aus denen durch Diazotieren und Einführen von Chlor nach Sandmeyer das

[1]) Volger, Inaug.-Diss. Freiburg 1896.

[2]) Lang, Inaug.-Diss. Freiburg 1898.

[3]) Howitz und Noether, B. 39, 2705 ff.

gleiche, nämlich ana-para-Dichlor-ortho-Toluchinolin entstehen mußte. Es zeigte sich, daß die Nitrierung des para-Chlor-ortho-Toluchinolins sehr leicht gelingt, diejenige des ana-Chlorprodukts aber nur schwierig und unter besonderen Vorsichtsmaßregeln vor sich geht. Bei der Behandlung mit Eisenpulver und Essigsäure ließ sich nur das para-Chlor-ana-Nitro-ortho-Toluchinolin zu dem betreffenden Amin reduzieren, während die isomere ana-Chlor-para-Nitro-Verbindung unter den gleichen Umständen merkwürdigerweise para-Oxy-ortho-Toluchinolin lieferte.

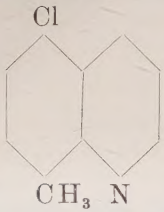
Da die direkte Nitrierung des ana-Chlor-ortho-Toluchinolins anfangs schwer gelang, versuchte ich, das ana-Amido-ortho-Toluchinolin oder dessen Acetverbindung zu nitrieren und aus dem so erhaltenen para-Nitro-ana-Amido-ortho-Toluchinolin durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor zu dem ana-Chlor-para-Nitro-ortho-Toluchinolin zu gelangen. Bei Ausführung der Sandmeyerschen Reaktion zeigte sich aber die überraschende Erscheinung, daß in dem para-Nitro-ana-Amido-ortho-Toluchinolin nicht nur die Amido- oder Diazogruppe, sondern auch die Nitrogruppe durch Chlor ersetzt wurde und para-ana-Dichlor-ortho-Toluchinolin entstand. Diese merkwürdige Tatsache bewog mich, die gleiche Untersuchung auch auf das isomere ana-Nitro-para-Amido-ortho-Toluchinolin auszudehnen, wobei sich das nämliche Resultat ergab.

Im weiteren Verlaufe meiner Arbeit versuchte ich, die beiden Chlor-ortho-Toluchinoline sowie das para-ana-Dichlor-ortho-Toluchinolin mittels Chromsäureanhydrid zu den entsprechenden Carbonsäuren zu oxydieren und die so gebildeten Säuren in ihren Eigenschaften zu kennzeichnen.

Das als Ausgangsmaterial für die Darstellung des ana-Chlor-ortho-Toluchinolins dienende ana-Amido-ortho-Toluchinolin wurde nach den Angaben von Noel-

ting und Trautmann[1]) durch Nitrierung des ortho-Toluchinolins und darauf folgende Reduktion der erhaltenen Nitroverbindung gewonnen. Wie Noelting und Trautmann gezeigt haben, tritt bei dieser Nitrierung die Nitrogruppe in die ana-Stellung. Zur Reduktion ließ sich das mit Ammoniak gefällte, nicht umkristallisierte Nitroprodukt direkt verwenden.

Ana-Chlor-ortho-Toluchinolin.



Das ana-Chlor-ortho-Toluchinolin stellte ich durch Diazotierung des ana-Amido-ortho-Toluchinolins und Ersatz der Diazogruppe durch Chlor nach Sandmeyer dar. Zu dem Zweck löste ich 10 g ana-Amido-ortho-Toluchinolin in einer Mischung von 35 g konzentrierter Salzsäure mit 70 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen, kühlte nach eingetretener Lösung auf etwa 5° ab und diazotierte mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser, die tropfenweise unter Umschütteln in die salzsaure Lösung des Amins eingetragen wurde. Die Diazolösung wurde nach und nach in eine auf etwa 40° erwärmte Mischung von 15 g Kupferchlorür und etwa 40 g mäßig konzentrierter Salzsäure gegossen und etwa $^1/_4$ Stunde bis zur beendigten Stickstoffentwicklung auf dem Dampfbade erhitzt. Ich machte darauf mit konzentrierter Natronlauge alkalisch und destillierte mit Wasserdampf. Es gingen Öltröpfchen über, die in

[1]) Noelting und Trautmann, B. 23, 3673 ff.

der Vorlage zu einer weißen Masse erstarrten. Die Ausbeute an ana-Chlor-ortho-Toluchinolin betrug etwa 50—70 % der Theorie. Die Verbindung kristallisierte aus Alkohol in weißen asbestartigen Nädelchen vom F.P. 39°.

Analyse.

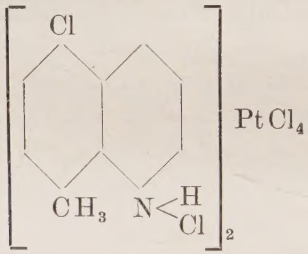
Chlorbestimmung.

Subst.: 0,1270 g. Chlorsilber: 0,1020 g.

($C_{10}H_8NCl$. Mol.-Gew.: 177,5).

Berechnet:	Gefunden:
19,97 % Cl.	19,86 % Cl.

Platindoppelsalz des ana-Chlor-ortho-Toluchinolins.



Zur Charakterisierung des ana-Chlor-ortho-Toluchinolins wurde dessen Platindoppelsalz dargestellt. Ich löste eine kleine Menge der Chlorverbindung in mäßig konzentrierter Salzsäure und versetzte die Lösung mit Platinchlorid im Überschuß. Es schied sich ein rötlichgelber Niederschlag ab, der mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther ausgewaschen wurde. Beim Umkristallisieren aus mäßig starker Salzsäure erhält man kleine rotgelbe Kristalle, die sich bei 228—230° zersetzen und wasserfrei sind.

Analyse.

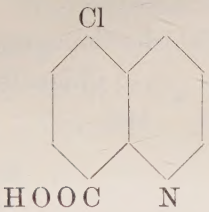
Platinbestimmung.

Subst.: 0,2265 g. Platin: 0,0573 g.

$[(C_{10}H_8NCl \,.\, HCl)_2 \,.\, PtCl_4$. Mol.-Gew.: 764,6].

Berechnet:	Gefunden:
25,48 % Pt.	25,30 % Pt.

Ana-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Howitz und Noether[1]) stellten zuerst durch direkte Oxydation des ana-Nitro-ortho-Toluchinolins die ana-Nitro-ortho-Chinolinkarbonsäure dar, die später von Arndt[2]) genauer untersucht wurde. Ich versuchte nun auf analoge Weise durch direkte Oxydation des ana-Chlor-ortho-Toluchinolins die entsprechende ana-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure zu erhalten. Zu diesem Zweck löste ich 5 g ana-Chlor-ortho-Toluchinolin in 25 g konzentrierter Schwefelsäure, die ich mit 30 ccm Wasser verdünnte, erhitzte die Lösung am Rückflußkühler zum Sieden und trug nach und nach 20 g Chromsäureanhydrid, in der gleichen Menge Wasser gelöst, bis zur dauernden Rotfärbung ein, worauf die Lösung noch etwa eine Stunde gekocht wurde. Darauf goß ich das Reaktionsgemisch in wenig Wasser. Nach längerem Stehen schieden sich kleine, rote Kristalle ab, die aus dem Chromat der Säure bestanden. Diese

[1]) Noether, Inaug.-Diss. Freiburg 1910.
[2]) Arndt, Inaug.-Diss. Freiburg 1908.

lösten sich nach längerem Erwärmen in viel verdünnter Natronlauge. Etwas unverändertes ana-Chlor-ortho-Toluchinolin schied sich dabei in öliger Form ab und wurde nach dem Erkalten abfiltriert. Beim vorsichtigen Ansäuern der Lösung mit verdünnter Salzsäure fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der mit Wasser ausgewaschen eine rein weiße Masse bildete, die bei 203° schmolz. Durch Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol erhält man weiße Nädelchen vom F.P. 204°.

Analyse.

I. Chlorbestimmung.

Subst.: 0,1194 g. Chlorsilber: 0,0838 g.

($C_{10}H_6NClO_2$. Mol.-Gew.: = 207,5).

Berechnet:	Gefunden:
17,09 % Cl.	17,35 % Cl.

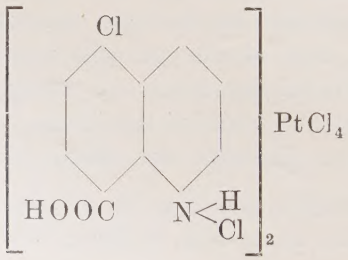
II. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Subst : 0,1446 g; 0,3051 g CO_2; 0,0466 g H_2O.

($C_{10}H_6NClO_2$. Mol.-Gew.: 207,5).

Berechnet:	Gefunden:
57,83 % C.	57,55 % C.
2,91 % H.	3,62 % H.

Platindoppelsalz der ana-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Um dieses Salz zu erhalten, löste ich die Säure unter Erwärmen in mäßig konzentrierter Salzsäure und versetzte mit einem Überschuß von Platinchlorid. Es schieden sich kleine glänzende kristallinische Blättchen ab, die mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurden. Zur Analyse verwendete ich das lufttrockene Salz. Die Kristalle enthielten kein Kristallwasser.

Analyse.

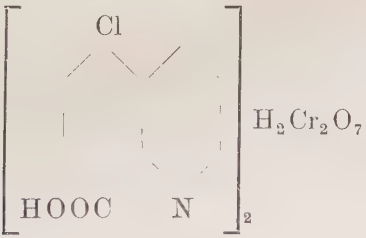
Platinbestimmung.

Subst.: 0,1648 g. Platin: 0,0393 g.

$[(C_{10}H_6NClO_2 . HCl)_2PtCl_4$. Mol.-Gew.:824,6].

Berechnet:	Gefunden:
23,63 % Pt.	23,85 % Pt.

Chromsaures Salz der ana-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Wie weiter oben schon erwähnt, schied sich bei der Oxydation des ana-Chlor-ortho-Toluchinolins die gebildete Säure zuerst als chromsaures Salz ab. Um dieses rein darzustellen, löste ich die Säure in mäßig konzentrierter Schwefelsäure und versetzte die heiße Lösung mit einer verdünnten Chromsäureanhydridlösung. Beim Erkalten schieden sich rotgelbe Blättchen ab, die aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas

Chromsäureanhydrid umkristallisiert wurden. Die Kristalle zersetzten sich bei etwa 200°.

Analyse.

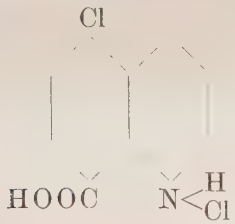
Chrombestimmung.

Subst.: 0,1815 g. Cr_2O_3: 0,0441 g.

$[(C_{10}H_6NClO_2)_2H_2Cr_2O_7$. Mol.-Gew.: 633,26].

Berechnet:	Gefunden:
16,43 % Cr.	16,64 % Cr.

Salzsaures Salz der ana-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Wenn beim Ausfällen der ana-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure mit verdünnter Salzsäure ein Überschuß von Salzsäure zugegeben wurde, trat Lösung des Niederschlags ein, indem sich ein leichtlösliches salzsaures Salz bildete. Dieses läßt sich in reinem Zustande gewinnen, wenn man die Säure in wenig nicht zu verdünnter Salzsäure löst und die Lösung stark eindampft. Beim Erkalten scheiden sich weiße Kriställchen aus, die zur weiteren Reinigung nochmals aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert werden können. Beim längeren Liegen an der Luft gibt das salzsaure Salz leicht einen Teil oder die gesamte Salzsäure ab, weswegen zur Analyse ein frisch dargestelltes, lufttrockenes Präparat benutzt wurde.

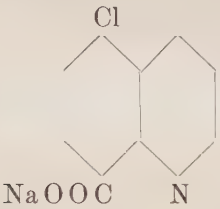
Analyse.

Salzsäurebestimmung.

Subst.: 0,1455 g. Chlorsilber: 0,0848 g.
($C_{10}H_7NCl_2O_2$. Mol.-Gew.: = 244).

Berechnet:	Gefunden:
14,94 % HCl.	14,82 % HCl.

Natriumsalz der ana-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Etwa 1 g Säure suspendierte ich in viel heißem Wasser und neutralisierte in der Siedehitze genau mit einer verdünnten Lösung von chemisch reinem Natriumkarbonat. Beim Erkalten der stark eingeengten Lösung schied sich eine kristallinische Masse ab, die ich aus heißem Wasser umkristallisierte. Das Salz bildete kleine gelblichweiße Nadeln.

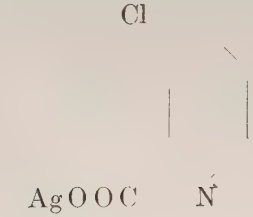
Analyse.

Natriumbestimmung.

Subst.: 0,1064 g. Na_2SO_4: 0,0332 g.
($C_{10}H_5NClO_2Na$. Mol.-Gew.: 229,6)

Berechnet:	Gefunden:
10,04 % Na.	10,12 % Na.

Silbersalz der ana-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Die neutrale Lösung des Natriumsalzes versetzte ich mit einer Lösung von Silbernitrat im Überschuß. Das Silbersalz schied sich als weiße käsige Masse ab, die mit Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet wurde.

Analyse.

Silberbestimmung.

Die Silberbestimmung wurde durch Auflösen des Salzes in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure ausgeführt.

Subst.: 0,1888 g. Chlorsilber: 0,0838 g.
($C_{10}H_5NClO_2Ag$. Mol.-Gew.: 314,4).

Berechnet:	Gefunden:
34,33 % Ag.	33,41 % Ag.

Methylester der ana-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.

Um diese Verbindung darzustellen, suspendierte ich 1 g Säure in 15 ccm reinem Methylalkohol und

leitete unter Eiskühlung gasförmige, getrocknete Salzsäure ein, wobei alles in Lösung ging. Darauf dampfte ich den Alkohol ziemlich ab, nahm den Rest mit Wasser auf und versetzte bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumkarbonatlösung. Dabei schied sich der Ester als Öl ab, das mit Äther im Scheidetrichter extrahiert wurde. Der Äther wurde verjagt und das zurückgebliebene Öl über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Nach längerem Stehen erstarrte es kristallinisch. Durch Lösen in Ligroin kann man das Rohprodukt reinigen und erhält Kriställchen, die bei 52° schmelzen.

Analyse.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

Subst.: 0,1154 g; 0,2502 g CO_2; 0,0414 g H_2O.

($C_{11}H_8NClO_2$. Mol.-Gew.: 221,5).

Berechnet:	Gefunden:
59,59 % C.	59,13 % C.
3,64 % H.	4,01 % H.

Jodmethylat des Methylesters der ana-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.

Ich versuchte nun, den Ester auch durch Erhitzen des Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl im Bombenrohr zu gewinnen.

1,5 g Silbersalz wurden mit etwas mehr als der

theoretischen Menge Jodmethyl im Bombenrohr etwa drei Stunden auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten extrahierte ich den Röhreninhalt erst mit Äther, dann mit Alkohol und kochte schließlich den Rückstand noch mit Wasser aus. Der Ätherauszug lieferte nach dem Verjagen des Äthers einen kleinen Rückstand, der sich mit dem oben beschriebenen Ester identisch erwies. Die alkoholische Lösung lieferte keinen namhaften Rückstand. Dagegen schied sich aus der wäßrigen Lösung nach dem Einengen ein kanariengelber Stoff aus, den ich aus heißem Wasser umkristallisierte. Ich erhielt dabei gelbe Nädelchen, die bei 151° schmolzen. Eine Reaktion mit Silbernitrat ergab Abscheidung von Jodsilber. Ich hatte also, wie auch die Analysenresultate ergaben, das Jodmethylat des Esters vor mir. Die Bildung eines mit dem Methylester der Säure isomeren Betains war demnach nicht eingetreten. Der entstandene Ester hatte sich mit dem überschüssigen Jodmethyl gleich zum Jodmethylat vereinigt.

Analyse.

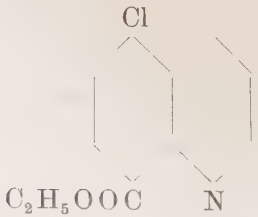
Jodbestimmung.

Subst.: 0,1432 g. Jodsilber: 0,0921 g.

($C_{12}H_{11}NClJO_2$. Mol.-Gew.: 363,5.)

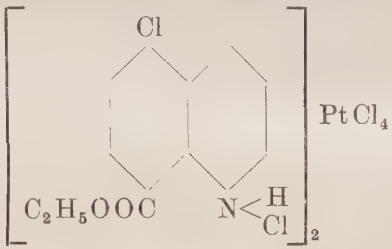
Berechnet:	Gefunden:
34,94 % J.	34,76 % J.

Äthylester der ana-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Den Äthylester stellte ich auf analoge Weise wie den Methylester mit Äthylalkohol und Salzsäure dar. Um den letzten Rest der Säure in Lösung zu bringen, erhitzte ich das Gemisch noch mäßig am Rückflußkühler. Auch hier erhielt ich nach dem Abdampfen des Alkohols, Fällen mit Soda, Extrahieren mit Äther und Verjagen desselben einen öligen Rückstand, der erst nach sehr langem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure fest wurde.

Platindoppelsalz des Äthylesters.



Einen Teil des Esters löste ich in verdünnter Salzsäure und versetzte mit Platinchlorid im Überschuß. Den abgeschiedenen braunroten kristallinischen Niederschlag wusch ich mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol und Äther und verwendete ihn lufttrocken zur Analyse. Das Platinsalz enthält kein Kristallwasser.

Analyse.

Platinbestimmung.

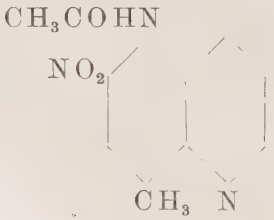
Subst.: 0,1634 g. Platin: 0,0366 g.

$[(C_{12}H_{10}NClO_2 . HCl)_2PtCl_4$. Mol.-Gew.: 880,6.]

Berechnet:	Gefunden:
22,12 % Pt.	22,4 % Pt.

Zunächst versuchte ich nun, in das ana-Chlor-ortho-Toluchinolin in die para-Stellung eine Nitrogruppe einzuführen, um durch Reduktion derselben zu der Amidogruppe und über diese mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion zu dem ana-para-Dichlor-ortho-Toluchinolin zu gelangen. Aber trotz mehrfacher, unter verschiedenen Bedingungen unternommener Versuche führte die Nitrierung zu keinem positiven Resultate. Ich versuchte daher das oben genannte Ziel auf einem Umwege zu erreichen. Durch Nitrierung des ana-Amido-ortho-Toluchinolins oder dessen Acetverbindung mußte ich zu dem para-Nitro-ana-Amido-ortho-Toluchinolin gelangen, aus dem durch Diazotieren und Einführung von Chlor über die Diazogruppe das gewünschte ana-Chlor-para-Nitro-ortho-Toluchinolin zu erwarten war. Da die direkte Nitrierung des ana-Amido-ortho-Toluchinolins sich nicht ausführen ließ, nitrierte ich die ebenfalls von Noelting und Trautmann[1]) dargestellte Acetverbindung.

Para-Nitro-ana-Acetylamido-ortho-Toluchinolin.



Bei der Nitrierung des ana-Acetamido-ortho-Toluchinolins ließ sich mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß die Nitrogruppe in die para-Stellung eintreten würde.

5 g gut getrocknete und fein pulverisierte Acetylverbindung trug ich in kleinen Portionen unter Eis-

[1]) Noelting und Trautmann, B. 23, 3675.

kühlung und öfterem Umschütteln in eine Mischung von 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 30 g rauchender Salpetersäure ein und goß, nachdem alles gelöst war, das Reaktionsgemisch sofort in viel Wasser. Die Nitrierung nahm ich in kleinen Erlenmeyer-Kolben vor und machte dabei die Beobachtung, daß die fast rein weiße Acetylverbindung, sobald sie mit den Dämpfen der rauchenden Salpetersäure in Berührung kam, sich sofort gelblich färbte. Die Nitrierung trat also anscheinend sehr schnell ein; deshalb empfiehlt es sich auch, die Reaktionsmasse rasch in Wasser zu gießen. Unter Eiskühlung versetzte ich mit konzentriertem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Dabei fiel die Nitroverbindung als gelblich weißer Niederschlag aus, der bei 246° schmolz. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich gelblichweiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 248°.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

Subst.: 0,1060 g. N: 16,40 ccm (t = 20°, b = 746 mm).

($C_{12}H_{11}N_3O_3$. Mol.-Gew.: 245.)

Berechnet:	Gefunden:
17,14 % N.	17,28 % N.

Versuche zur Verseifung des para-Nitro-ana-Acetylamido-ortho-Toluchinolins.

I.

Die Verseifung versuchte ich zunächst mit Natronlauge.

1 g Nitroacetylamidoverbindung kochte ich etwa $^1/_4$ Stunde mit überschüssiger verdünnter Natronlauge am Rückflußkühler. Dabei trat Lösung unter Rot-

färbung ein. Als ich eine Probe der Lösung mit verdünnter Essigsäure ansäuerte, erhielt ich einen gelben Niederschlag. Ich versetzte darauf die ganze Lösung mit verdünnter Essigsäure und kristallisierte einen Teil der entstandenen Fällung aus Alkohol um, wobei sich rote Nadeln abschieden, die bei 173—174° schmolzen. Der so gewonnene Stoff löste sich wieder glatt in verdünnter Natronlauge, repräsentierte also zweifellos eine Oxyverbindung. Bei der Verseifung mit Natronlauge wurde also die Amidogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht. Das entstandene Produkt erwies sich, wie auch die Analysenresultate zeigten, als das

ana-Oxy-para-Nitro-ortho-Toluchinolin,

das bereits von Noelting und Trautmann[1]) durch Oxydation der Nitrosooxyverbindung dargestellt worden war. Die genannten Forscher geben für ihr Präparat einen etwas höheren Schmelzpunkt, 181—182° an.

Analyse.

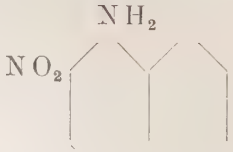
Stickstoffbestimmung.

Subst.: 0,1182 g. N: 14,30 ccm (t = 18°, b = 744 mm).
($C_{10}H_8N_2O_3$. Mol.-Gew.: 204,1.)

Berechnet:	Gefunden:
13,73 % N.	13,61 % N.

II.

Para-Nitro-ana-Amido-ortho-Toluchinolin.



[1]) Noelting und Trautmann, B. 23, 3677.

Einen zweiten Verseifungsversuch machte ich mit konzentrierter Salzsäure.

Zu dem Zweck kochte ich 1 g Nitroacetylamidoverbindung mit 10 g konzentrierter Salzsäure etwa $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler, wobei unter Dunkelfärbung teilweise Lösung eintrat. Das Reaktionsgemisch nahm ich mit Wasser auf und fällte mit konzentriertem Ammoniak die freie Base aus, die roh bei 225° schmolz. Durch Umkristallisieren aus Alkohol, in dem sich die Verbindung nur schwer löste, erhielt ich zitronengelbe Nädelchen, die bei 227° schmolzen.

Analyse.

I. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Subst.: 0,0910 g. CO_2: 0,1970 g. H_2O: 0,0409 g.
($C_{10}H_9N_3O_2$ Mol.-Gew.: 203,1.)

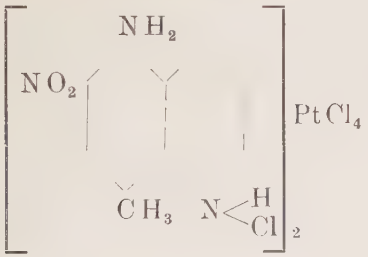
Berechnet:	Gefunden:
59,08 % C.	59,04 % C.
4,47 % H.	5,03 % H.

II. Stickstoffbestimmung.

Subst.: 0,0908 g. N = 16,8 ccm (t = 16°, b = 727 mm).
($C_{10}H_9N_3O_2$. Mol.-Gew.: 203,1.)

Berechnet:	Gefunden:
20,69 % N.	20,52 % N.

Platindoppelsalz des para-Nitro-ana-Amido-ortho-Toluchinolins.



Dieses Salz wurde durch Lösen der Nitroamidoverbindung in verdünnter Salzsäure und Versetzen mit Platinchloridlösung im Überschuß erhalten. Der entstandene gelbrote Niederschlag wurde aus mäßig starker Salzsäure umkristallisiert, wobei sich das Platinsalz in gelbroten Blättchen abschied.

Analyse.

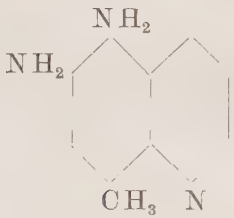
Platinbestimmung.

Subst.: 0,1798 g. Platin: 0,0430 g.

$[(C_{10}\,H_{10}\,N_3\,O_2\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4$. Mol.-Gew.: 815,72.]

Berechnet:	Gefunden:
23,88 % Pt.	23,92 % Pt.

Ana-para-Diamido-ortho-Toluchinolin.



Die bisher unbekannte Diamidoverbindung erhielt ich durch Reduktion des ana-Amido-para-Nitro-ortho-Toluchinolins.

In einer Porzellankasserole rührte ich 8 g Eisenpulver mit etwas Wasser zu einem Brei an, gab etwas verdünnte Essigsäure hinzu und trug 1,2 g der Nitroamidoverbindung in kleinen Portionen unter Erwärmen auf dem Dampfbade und Umrühren ein. Das Erwärmen und Umrühren wurde noch $^1/_2$ Stunde fortgesetzt, worauf ich mit Natriumkarbonatlösung alkalisch machte,

fast zur Trockne eindampfte und mit Benzol extrahierte. Das nach Abdestillieren des Benzols erhaltene Rohprodukt kristallisierte ich aus Wasser um. Dabei wurde die Diamidoverbindung in zitronengelben Nädelchen abgeschieden, die bei 188,5° schmolzen. Die Kristalle enthielten zwei Moleküle Kristallwasser.

Analyse.

I. Kristallwasserbestimmung.

Subst.: 0,1582 g. Gewichtsverlust: 0,0267 g.

($C_{10} H_{11} N_3 + 2 H_2 O$. Mol.-Gew.: 209,2.)

Berechnet $2 H_2 O$:	Gefunden:
17,21 %.	16,88 %.

II. Stickstoffbestimmung.

Subst.: 0,1298 g (wasserfrei). N = 27,7 ccm.

(t = 16°, b = 744 mm.)

Berechnet:	Gefunden:
24,27 % N.	24,23 % N.

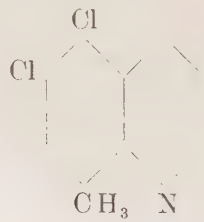
($C_{10} H_{11} N_3$. Mol.-Gew.: 173,2.)

Diazotierung des ana-Amido-para-Nitro-ortho-Toluchinolins und Einführung von Chlor

nach Sandmeyer.

Ich versuchte nun durch Diazotieren des ana-Amido-para-Nitro-ortho-Toluchinolins nach der Sandmeyerschen Reaktion das ana-Chlor-para-Nitro-ortho-Toluchinolin darzustellen. Zu dem Zweck löste ich 2 g Nitroamidoverbindung in 60 g konzentrierter Salzsäure, denen ich 80 ccm Wasser zusetzte, und diazotierte unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in

8 ccm Wasser. Das Reaktionsgemisch trug ich nach und nach in eine auf etwa 40° erwärmte Mischung von 4 g Kupferchlorür mit 15 g konzentrierter Salzsäure und 25 ccm Wasser ein und erhitzte bis zur beendeten Stickstoffentwicklung noch etwa $^1/_4$ Stunde auf dem Dampfbade. Darauf versetzte ich mit konzentrierter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und destillierte mit Wasserdampf. Es gingen ölige Tropfen über, die in der Vorlage zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrten, die getrocknet bei etwa 80° schmolz. Durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol und Wasser erhielt ich weiße, seideglänzende Nädelchen, die bei 86° schmolzen. Die von dieser Substanz ausgeführte Chlorbestimmung ergab aber nicht den für Chlor-Nitro-Toluchinolin geforderten Wert, sondern einen weit höheren, der ungefähr mit dem Chlorgehalte des Dichlor-ortho-Toluchinolins übereinstimmte. Auch eine mit der gleichen Substanz ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte für Nitro-Chlor-Toluchinolin viel zu wenig Stickstoff, dagegen für Dichlortoluchinolin einen annähernd richtigen Wert. Es war also mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß im Verlaufe obiger Reaktion die Nitrogruppe fast quantitativ ebenfalls gegen Chlor ausgetauscht war. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist demnach als das ana-para-Dichlor-ortho-Toluchinolin zu betrachten.



Analysen.

I. Chlorbestimmung.

Subst.: 0,0922 g.	Chlorsilber: 0,1164 g.
Berechnet:	Gefunden:
33,44 % Cl.	31,22 % Cl.

II. Chlorbestimmung.

Subst.: 0,0849 g.	Chlorsilber: 0,1088 g.
Berechnet:	Gefunden:
33,44 % Cl.	31,7 % Cl.

Stickstoffbestimmung.

Subst.: 0,1282 g. N = 8,8 ccm (t = 20°, b = 739 mm).

Berechnet:	Gefunden:
6,61 % N.	7,55 % N.

($C_{10}H_7NCl_2$. Mol.-Gew.: 211,95.)

Es interessierte nun, zu untersuchen, ob bei einer Vermeidung eines zu großen Überschusses an Salzsäure und unter Benutzung der Gattermannschen Methode, Anwendung von Kupferpulver statt Kupferchlorür, der Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor verhindert werden könne. Ich löste 1 g Nitroamidoverbindung in 20 g konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser, diazotierte unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in 4 ccm Wasser und trug in das Reaktionsgemisch 3 g Kupferpulver, die ich mit Wasser zu einer Paste anrührte, in kleinen Portionen unter Eiskühlung ein. Ohne weiter zu erwärmen, wurde mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Die in der Vorlage abgeschiedene weiße Masse wurde aus Alkohol unter Wasserzusatz umkristallisiert. Ich erhielt wiederum weiße Nädelchen wie bei dem ersten Versuche, die ebenfalls bei 86° schmolzen. Die Ausbeute war bei diesem Ver-

suche bedeutend geringer als beim ersten, was jedoch darauf zurückzuführen ist, daß ich bei der Gattermannschen Reaktion jegliche Wärme vermieden hatte.

Aus diesen Ergebnissen konnte ich also den Schluß ziehen, daß sowohl bei einem Überschuß von Salzsäure und unter Anwendung von Kupferchlorür in der Wärme, wie auch bei Anwendung von Kupferpulver unter Eiskühlung beim Austausch der Amidogruppe gegen Chlor nach Sandmeyer die zu ihr in ortho-Stellung befindliche Nitrogruppe ebenfalls beinahe quantitativ durch Chlor ersetzt wird.

Im weiteren Verlaufe meiner Arbeit zeigte sich, daß bei Ausführung der Sandmeyerschen Reaktion mittels Kupferchlorür beim ana-Nitro-para-Amido-ortho-Toluchinolin ebenfalls der gleichzeitige Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor stattfindet.

Es ist diese Erscheinung analog der von Howitz in Gemeinschaft mit Schweißthal[1]), Kern[2]) und anderen in zahlreichen Fällen gemachten Beobachtung, daß bei solchen Brom-Amidochinolinen, in denen Brom und Amidogruppe orthoständig zu einander sind, bei Ausführung der Sandmeyerschen Reaktion mittels Kupferchlorür nicht nur die Diazogruppe durch Chlor ersetzt, sondern stets auch gleichzeitig das Bromatom durch Chlor vertreten wird.

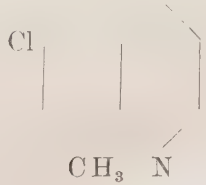
Das als Ausgangsmaterial zur Darstellung des para-Chlor-ortho-Toluchinolins dienende para-Amido-ortho-Toluchinolin erhielt ich aus dem entsprechenden meta-Nitro-ortho-Toluidin ($C H_3 : N H_2 : N O_2 = 1, 2,5$) nach der Skraupschen Synthese, wobei ich die von Knüppel[3]) angegebene Modifikation, als Oxydationsmittel

[1]) Schweissthal, Inaug.-Diss. Freiburg 1905.
[2]) Kern, Inaug.-Diss. Freiburg 1906.
[3]) Knüppel, B. 29, 705.

Arsensäure statt Nitrobenzol zu verwenden, mit Erfolg benützte. Hinsichtlich der Mengenverhältnisse hielt ich mich an die von Kuenzer[1]) gemachten Angaben.

Die Reduktion des Nitroproduktes zur entsprechenden Amidoverbindung wurde sowohl nach der von Noelting und Trautmann[2]) für die Reduktion des ana-Nitro-ortho-Toluchinolins angegebenen Methode als auch nach einem von Wolf Müller[3]) beschriebenen Verfahren ausgeführt. In beiden Fällen erhielt ich recht gute Ausbeuten. Jedoch habe ich mich später mit Vorliebe des von Wolf Müller durchgeführten Verfahrens bedient, da dieses rascher und bequemer zum Ziele führte. Das nach dem Abdestillieren des Benzols erhaltene Rohprodukt konnte direkt weiter verarbeitet werden.

Para-Chlor-ortho-Toluchinolin.



Die Darstellung des para-Chlor-ortho-Toluchinolins durch Diazotieren der Amidoverbindung und Einführung von Chlor nach Sandmeyer ging glatt von statten. 3 g para-Amido-ortho-Toluchinolin löste ich in 12 g konzentrierter Salzsäure und 24 ccm Wasser, diazotierte mit einer Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser unter Eiskühlung und ließ die Diazolösung in eine auf etwa 40° erwärmte Mischung von

[1]) Kuenzer, Inaug.-Diss. Freiburg 1910.
[2]) Noelting und Trautmann, B. 23, 3673.
[3]) Wolf Müller, Inaug.-Diss. Freiburg 1897.

5 g Kupferchlorür, 6 g konzentrierter Salzsäure und 9 ccm Wasser einfließen. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur beendigten Stickstoffentwicklung auf dem Dampfbade erhitzt und dann mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht. Bei der Destillation mit Wasserdampf gingen ölige Tröpfchen über, die in der Vorlage zu einer weißen Masse erstarrten. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man weiße, asbestartige Nädelchen, die bei 65,5° schmelzen.

Analyse.

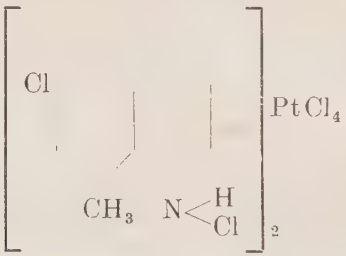
Chlorbestimmung.

Subst.: 0,1034 g. Chlorsilber: 0,0833 g.

($C_{10}H_8NCl$. Mol.-Gew.: = 177,5.)

Berechnet:	Gefunden:
19,97 % Cl.	19,92 % Cl.

Platindoppelsalz des para-Chlor-ortho-Toluchinolins.



Zur weiteren Charakterisierung des para-Chlor-ortho-Toluchinolins stellte ich dessen Platindoppelsalz dar.

Zu dem Zweck löste ich etwa 0,5 g der Chlorverbindung in verdünnter Salzsäure und gab Platinchlorid im Überschuß zu. Es schied sich ein hellgelber, kristallinischer Niederschlag ab, den ich mit verdünnter

Salzsäure und dann mit Alkohol und Äther gut auswusch. Das Platinsalz enthielt kein Kristallwasser.

Analyse.

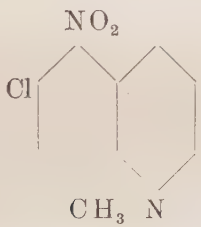
Platinbestimmung.

Subst.: 0,1626 g. Platin: 0,0411 g.

[$(C_{10}H_8NCl)_2PtCl_4$. Mol.-Gew.: 764,6.)]

Berechnet:	Gefunden:
25,48 % Pt.	25,28 % Pt.

Ana-Nitro-para-Chlor-ortho-Toluchinolin.



Die Nitrierung des para-Chlor-ortho-Toluchinolins nahm, wie in diesem Falle bei freier ana-Stellung zu erwarten war, einen glatten Verlauf. Zur Ausführung der Nitrierung löste ich 1 g para-Chlor-ortho-Toluchinolin in einer Mischung von 8 g konzentrierter Schwefelsäure und 6 g rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung und erwärmte, nachdem alles gelöst war, noch $^1/_4$ Stunde auf dem Dampfbade. Darauf goß ich die Lösung in sehr viel Wasser, wobei die Nitroverbindung als weiße, flockige Masse abgeschieden wurde. Zur weiteren Reinigung kann man das Rohprodukt aus heißem Alkohol umkristallisieren. Man erhält dabei weiße Nädelchen, die bei 98—99° schmelzen.

Analyse.

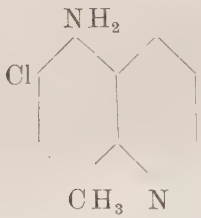
Stickstoffbestimmung:

Subst.: 0,1209 g. N: 13,3 ccm (t = 15°, b= 750 mm).

($C_{10}H_7N_2O_2Cl$. Mol.-Gew.: 222,5.)

Berechnet:	Gefunden:
12,59 % N.	12,65 % N.

Ana-Amido-para-Chlor-ortho-Toluchinolin.



Die Reduktion der Nitroverbindung wurde mit Eisenpulver unter Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure ausgeführt.

In einer Porzellankasserole rührte ich 15 g Eisenpulver mit Wasser zu einem Brei an, gab etwas Essigsäure zu und trug unter Erwärmen auf dem Dampfbade 3 g der Nitroverbindung allmählich ein. Ich erhitzte das Gemisch unter öfterem Umrühren und zeitweisem Erneuern des Wassers noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Dampfbade, neutralisierte darauf mit Natriumkarbonatlösung, dampfte fast zur Trockne ein und extrahierte den schwarzen Rückstand mit Benzol. Das nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende Rohprodukt konnte aus Alkohol umkristallisiert werden, wobei lange, gelbliche Nadeln erhalten wurden, die bei 113° schmolzen.

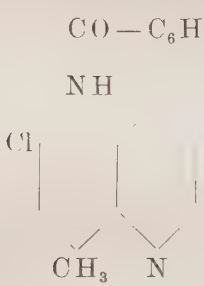
Analyse.

Stickstoffbestimmung.

Subst.: 0,1073 g. N: 13,30 ccm (t = 12°, b = 756 mm).
($C_{10}H_9N_2Cl$. Mol.-Gew.: 192,5.)

Berechnet:	Gefunden:
14,56 % N.	14,57 % N.

Benzoylverbindung des ana-Amido-para-Chlor-ortho-Toluchinolins.



Zur weiteren Charakterisierung des ana-Amido-para-Chlor-ortho-Toluchinolins stellte ich dessen Benzoylverbindung dar. Das nach der Schotten-Baumannschen Reaktion erhaltene Rohprodukt kristallisierte ich aus Alkohol um. Es schieden sich kleine, kristallinische Blättchen ab, die bei 186° schmolzen und ein Molekül Kristallwasser enthielten.

Analyse.

I. Kristallwasserbestimmung.

Subst.: 0,1594 g. Gewichtsverlust: 0,0102 g.
($C_{17}H_{13}N_2OCl + H_2O$. Mol.-Gew.: = 314,5.)

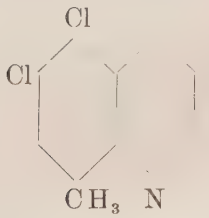
Berechnet:	Gefunden:
5,73 % H_2O.	6,40 % H_2O.

II. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Subst.: 0,1093 g. CO_2: 0,2745 g. H_2O: 0,0461 g.
($C_{17}H_{13}N_2OCl$. Mol.-Gew.: 296,5.)

Berechnet:	Gefunden:
68,80 % C.	68,49 % C.
4,39 % H.	4,71 % H.

Ana-para-Dichlor-ortho-Toluchinolin.



Um diese Verbindung zu erhalten, löste ich 1,5 g Amidoverbindung in 12 g konzentrierter Salzsäure, denen ich 24 ccm Wasser zusetzte, unter Erwärmen. Die Lösung diazotierte ich unter Eiskühlung mit 1 g Natriumnitrit, das ich in 8 ccm Wasser löste, worauf ich sie in eine Mischung von 4 g Kupferchlorür mit 15 g konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser eintrug. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf dem Dampfbade erhitzt und dann mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht. Bei der Destillation mit Wasserdampf gingen ölige Tröpfchen über, die in der Vorlage sehr rasch zu einer weißen, kristallinischen Masse erstarrten. Das so erhaltene Produkt bildet, aus Alkohol umkristallisiert, weiße Nädelchen, die bei 88° schmelzen. — Der Schmelzpunkt liegt hier etwas höher als der des weiter oben beschriebenen, aus dem para-Nitro-ana-Amido-ortho-

Toluchinolin auf die gleiche Weise erhaltenen Produkts, da ja hier ein ganz reines Präparat vorlag.

Das para-ana-Dichlor-ortho-Toluchinolin ist bereits von Kuenzer[1]) aus dem ana-Brom-para-Amido-ortho-Toluchinolin beim Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür nach Sandmeyer erhalten worden, indem dabei gleichzeitig mit dem Austausch der Diazogruppe gegen Chlor auch der Ersatz des Broms durch Chlor eintrat. Kuenzer fand den Schmelzpunkt der Verbindung bei 76°, also wesentlich niedriger als ich, was wohl darin seinen Grund hat, daß das von ihm erhaltene Präparat noch Spuren von Brom-Chlor-Toluchinolin beigemengt enthielt.

Analyse.

Chlorbestimmung.

Subst.: 0,1134 g. Chlorsilber: 0,1529 g.

($C_{10}H_7NCl_2$. Mol.-Gew. 212.)

Berechnet:	Gefunden:
33,45 % Cl.	33,34 % Cl.

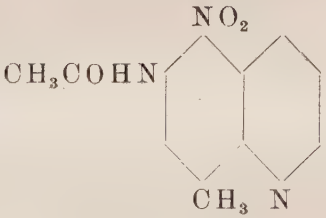
Da das aus dem para-Chlor-ana-Amido-ortho-Toluchinolin erhaltene Dichlorprodukt mit demjenigen aus dem para-Nitro-ana-Amido-ortho-Toluchinolin auf die gleiche Weise gewonnenen übereinstimmt, so folgt daraus mit Sicherheit, daß die Nitrierung des ana-Amido-ortho-Toluchinolins oder der Acetverbindung in der para-Stellung und diejenige des para-Chlor-ortho-Toluchinolins in der ana-Stellung stattgefunden hat.

Die merkwürdige Tatsache, daß beim ana-Amido-para-Nitro-ortho-Toluchinolin bei Einführung von Chlor nach Sandmeyer neben dem Austausch der Diazogruppe durch Chlor auch die Nitrogruppe gleich-

[1]) Kuenzer, Inaug.-Diss. Frbg. 1910.

zeitig durch Chlor vertreten wird, ließ es angezeigt erscheinen, auch bei dem isomeren ana-Nitro-para-Amido-ortho-Toluchinolin, in dem die Substituenten die umgekehrte Stellung einnehmen, den Verlauf der Sandmeyerschen Reaktion zu studieren. Um zu der Nitroamidoverbindung zu gelangen, führte ich zunächst nach der von Wolf Müller[1]) gegebenen Vorschrift das para-Amido-ortho-Toluchinolin in die Acetylverbindung über, da ich annehmen konnte, daß auch hier die Nitrierung der Acetylverbindung leichter als die der Amidoverbindung zum Ziele führen würde.

Ana-Nitro-para-Acetylamido-ortho-Toluchinolin.



Die Nitrierung nahm, wie zu erwarten war, einen glatten Verlauf und lieferte eine sehr gute Ausbeute. In ein Gemisch von 8 g konzentrierter Schwefelsäure und 6 g rauchender Salpetersäure wurde unter Eiskühlung 1 g der Acetylamidoverbindung in kleinen Portionen eingetragen. — Nachdem alles gelöst war, goß ich in viel Wasser und versetzte mit konzentriertem Ammoniak im Überschuß. Dabei fiel die Nitroverbindung als seidenglänzender, kristallinischer Niederschlag aus. Schmelzpunkt des rohen Produktes 201°. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man feine, seidenglänzende Nädelchen, die bei 201° schmelzen.

[1]) Wolf Müller, Inaug.-Diss. Frbg. 1897.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

Subst.: 0,1160 g. N: 18 ccm (t = 20°, b = 736 mm).

($C_{12}H_{11}N_3O_3$. Mol.-Gew.: 246,1.)

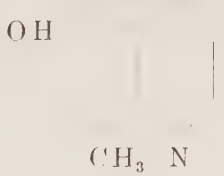
Berechnet:	Gefunden:
17,08 % N.	17,09 % N.

Verseifung des ana-Nitro-para-Acetylamido-ortho-Toluchinolins.

I.

Die Verseifung versuchte ich zunächst wieder mit Natronlauge. Zu dem Zwecker erhitzte ich etwa 1,5 g der Nitroacetylamidoverbindung mit überschüssiger Natronlauge etwa $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler, wobei alles in Lösung ging. Ich verdünnte mit dem gleichen Volumen Wasser und säuerte mit verdünnter Essigsäure an, wobei ein schmutziggrüner Niederschlag sich abschied, der sehr schlecht filtrierte. Eine Probe davon löste sich glatt in Natronlauge mit roter Farbe und fiel beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure wieder aus. Es war also auch hier die Amidogruppe abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt worden. Der vorliegende Stoff erwies sich, wie auch die Analysenresultate zeigten, als das

ana-Nitro-para-Oxy-ortho-Toluchinolin.



Die Verbindung kristallisierte aus Alkohol in dunkelbraunen Kriställchen vom F.-P. 116°.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

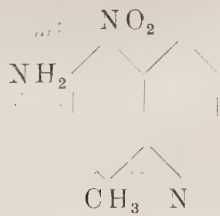
Subst.: 0,1499 g. N: 18,4 ccm (t = 20°, b = 754 mm).

($C_{10} H_8 N_2 O_3$. Mol.-Gew.: 204,1.)

Berechnet:	Gefunden:
13,73 % N.	13,86 % N.

II.

Ana-Nitro-para-Amido-ortho-Toluchinolin.



Bei der Verseifung mit konzentrierter Salzsäure erhielt ich in normaler Weise das ana-Nitro-para-Amido-ortho-Toluchinolin.

2 g der Acetylverbindung wurden mit 20 g konzentrierter Salzsäure etwa $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt, worauf die Lösung in Wasser gegossen und konzentriertes Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugegeben wurde. Dabei schied sich ein grüner, voluminöser Niederschlag ab, den ich erst nach längerem Stehen abfiltrierte. Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei sich hellgelbe Nädelchen abschieden, die bei 155,5° schmolzen und 1 Molekül Kristallwasser enthielten.

Analyse.

I. Kristallwasserbestimmung.

Subst.: 0,1325 g. Gewichtsverlust: 0,0116 g.

($C_{10} H_9 N_3 O_2 + H_2 O$. Mol.-Gew.: 221,1.)

Berechnet: für 1 $H_2 O$	Gefunden:
8,15 % $H_2 O$.	8,76 % $H_2 O$.

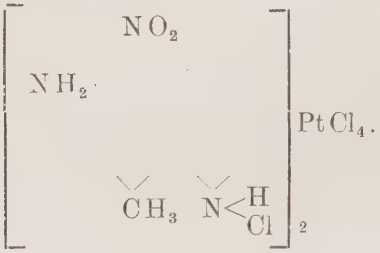
II. Stickstoffbestimmung.

Subst.: 0,1202 g. N: 21,5 ccm (t = 16°, b = 753 mm)

($C_{10} H_9 N_3 O_2$. Mol.-Gew. 203,1.)

Berechnet:	Gefunden:
20,69 % N.	20,59 % N.

Platindoppelsalz des ana-Nitro-para-Amido-ortho-Toluchinolins.



Das Platinsalz fiel beim Versetzen der salzsauren Lösung der Nitroamidoverbindung mit Platinchlorid im Überschuß in rotbraunen Kriställchen aus, die gut ausgewaschen und lufttrocken zur Analyse verwandt wurden. Das Platinsalz enthielt kein Kristallwasser.

Analyse.

Platinbestimmung.

Subst.: 0,2036 g. Platin: 0,0488 g.

[$(C_{10} H_{10} N_3 O_2 Cl)_2 Pt Cl_4$. Mol.-Gew.: 815,72.]

Berechnet:	Gefunden:
23,88 % Pt.	23,97 % Pt.

Diazotierung des ana-Nitro-para-Amido-ortho-Toluchinolins und Einführung von Chlor nach Sandmeyer.

2 g der Nitroamidoverbindung wurden in 30 g konzentrierter Salzsäure, die ich mit 40 ccm Wasser verdünnte, gelöst und mit der nötigen Menge Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotiert. Die Diazolösung trug ich in eine auf etwa 40° erwärmte Mischung von 4 g Kupferchlorür, 15 g konzentrierter Salzsäure und 25 ccm Wasser ein, erwärmte bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf dem Dampfbade, machte mit konzentrierter Natronlauge alkalisch und destillierte mit Wasserdampf. Das Produkt ging als weiße, kristallinische Masse über, die aus Alkohol umkristallisiert weiße Nädelchen lieferte, deren Schmelzpunkt bei 88° liegt.

Analyse.

Chlorbestimmung.

Subst.: 0,1468 g. Chlorsilber: 0,1972 g.

($C_{10} H_7 N Cl_2$. Mol.-Gew.: 212,0.)

Berechnet:	Gefunden:
33,44 % Cl.	33,21 % Cl.

Der gebildete Stoff erwies sich also, wie das Aussehen der Kristalle und der Schmelzpunkt schon hatten vermuten lassen, als das

ana-para-Dichlor-ortho-Toluchinolin,

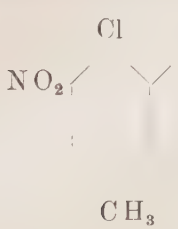
das ich, wie weiter oben beschrieben, durch Diazotieren und Sandmeyersche Reaktion sowohl aus dem para-Chlor-ana-Amido-ortho-Toluchinolin als auch aus dem ana-Nitro-para - Amido - ortho - Toluchinolin erhalten

hatte. Wie das Analysenresultat zeigt, ist der Austausch der in ana-Stellung befindlichen Nitrogruppe durch Chlor ein quantitativer gewesen.

Es ist also durch diese sowie durch die oben beschriebene analoge Reaktion bei umgekehrter Stellung der Substituenten gezeigt worden, daß beim Austausch einer Amidogruppe durch Chlor nach der Sandmeyerschen Reaktion eine zu der Amidogruppe in ortho-Stellung befindliche Nitrogruppe ebenfalls durch Chlor ersetzt wird, jedoch mit dem Unterschiede, daß der Austausch bei ana-Stellung der Nitrogruppe ein quantitativer ist, während dies bei para-Stellung nicht vollständig der Fall ist.

Die Tatsache, daß aus dem ana-Nitro-para-Amido-ortho-Toluchinolin das gleiche Dichlorprodukt wie aus dem para-Nitro-ana-Amido-ortho-Toluchinolin erhalten wird, beweist mit Sicherheit, daß die Nitrierung des para-Amido-ortho-Toluchinolins in der ana-Stellung erfolgt ist.

Para-Nitro-ana-Chlor-ortho-Toluchinolin.



Die bei der Nitrierung des ana-Acetylamido-ortho-Toluchinolins gemachte Erfahrung bezüglich der Dauer der Einwirkung des Nitriergemisches auf das Acetylamidotoluchinolin, d. h. die Beobachtung, daß die Nitrierung sehr rasch eintrat, veranlaßte mich zu nochmaligen Versuchen, das ana-Chlor-ortho-Toluchinolin direkt zu nitrieren, die dann auch zum Ziele führten.

Um eine zu lange Einwirkung des Nitriergemisches auf das Chlortoluchinolin zu vermeiden, d. h. um es rasch zur Lösung zu bringen, war es unbedingt erforderlich, die Substanz möglichst trocken und fein pulverisiert anzuwenden. In eine Mischung von 8 g konzentrierter Schwefelsäure und 6 g rauchender Salpetersäure wurde 1 g ana-Chlor-ortho-Toluchinolin unter Eiskühlung in kleinen Anteilen eingetragen. Sobald alles gelöst war, verdünnte ich mit sehr viel Wasser, wobei die Nitroverbindung in weißen Flocken abgeschieden wurde.

Ich versuchte zunächst, sie aus Alkohol umzukristallisieren. Beim Erwärmen mit 95 %igem Alkohol trat Rotfärbung ein, und es schied sich ein rotgelber Stoff ab, der sich in verdünnter Natronlauge löste, beim Ansäuern mit Essigsäure wieder ausfiel, bei 173° schmolz und keine Chlorreaktion mehr zeigte. Es hatte sich das von mir bereits dargestellte und weiter oben beschriebene ana-Oxy-para-Nitro-ortho-Toluchinolin gebildet, indem das Chlor durch eine Hydroxylgruppe ersetzt worden war.

Auch bei längerem Erhitzen mit Benzol trat etwas Färbung ein. In Ligroin erwies sich die Substanz als schwer löslich. Ich löste sie daher durch kurzes Erwärmen in trockenem Benzol und versetzte sofort mit Ligroin, wodurch sie sehr rasch wieder auskristallisierte. Dabei erhielt ich kleine Kriställchen mit schwach gelblicher Färbung, die bei 109° schmolzen. Das so erhaltene reine Produkt wurde längere Zeit im Vakuumexsikkator getrocknet.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

Subst.: 0,1159 g. N: 13,2 ccm (t = 24°, b = 742 mm)
($C_{10} H_7 N_2 O_2 Cl$. Mol.-Gew.: 222,5.)

Berechnet:	Gefunden:
12,58 % N.	12,40 % N.

Versuch, das ana-Chlor-para-Nitro-ortho-Toluchinolin zu reduzieren.

Da die Reduktion des ana-Nitro-para-Chlor-ortho-Toluchinolins glatt verlaufen war, so hielt ich die Annahme für nicht unberechtigt, daß dies auch bei der Reduktion des ana-Chlor-para-Nitro-ortho-Toluchinolins der Fall sein werde.

Die Reduktion nahm ich in der weiter oben schon öfter beschriebenen Weise mit Eisenpulver und etwas verdünnter Essigsäure in der Porzellankasserolle auf dem Dampfbade vor. Das durch Extrahieren mit Benzol erhaltene Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt dabei hellbraune Nädelchen, die frei von Kristallwasser waren und bei 263° schmolzen.

Schon der sehr hohe Schmelzpunkt ließ es zweifelhaft erscheinen, daß ich das ana-Chlor-para-Amido-Toluchinolin vor mir hatte. Die bei dem Versuche, das ana-Chlor-para-Nitro-ortho-Toluchinolin aus Alkohol umzukristallisieren, gemachte, weiter oben angeführte Beobachtung veranlaßte mich zunächst, eine Probe des erhaltenen Reduktionsproduktes mit Natronlauge zu behandeln. Dabei zeigte es sich, daß sich der Stoff glatt in Natronlauge löste und beim Ansäuern mit Essigsäure wieder ausfiel. Da auch eine Prüfung auf Chlor ein negatives Resultat lieferte, so glaube ich mich zur Annahme berechtigt, daß das bei der Reduktion entstandene Produkt das ana-Oxy-para-Amido-ortho-Toluchinolin sei, indem auch hier wieder das Chlor durch Hydroxyl ersetzt worden war.

Aber die weiter unten angeführten Analysenresultate stimmten keineswegs mit den für obige Formel berechneten Werten überein, dagegen recht gut mit den für das ana-Oxy-ortho-Toluchinolin berechneten.

Ich prüfte daher mit R-Salz, ob in der vorliegenden Verbindung noch eine Amidogruppe enthalten sei. Da

hierbei Bildung eines Farbstoffes nicht eintrat, so war es ohne Zweifel, daß bei der Reduktion die Amidogruppe unter Abspaltung als Ammoniak durch Wasserstoff ersetzt worden war.

Das Resultat aller angestellten Reaktionen war also, daß sich bei der Reduktion des ana-Chlor-para-Nitro-ortho-Toluchinolins das ana-Oxy-ortho-Toluchinolin gebildet hatte, das bereits Noelting und Trautmann[1]) aus dem Amin über die Diazoverbindung dargestellt hatten. Der von den genannten Forschern angegebene Schmelzpunkt von 263° stimmt mit dem von mir beobachteten genau überein.

Analyse.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Subst.: 0,1178 g. CO_2: 0,3249 g. H_2O: 0,0621 g.

($C_{10}H_9NO$. Mol.-Gew.: 159,1.)

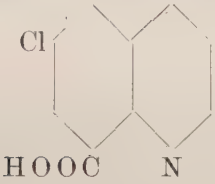
Berechnet:	Gefunden:
75,42 % C.	75,22 % C.
5,70 % H.	5,90 % H.

Der Verlauf der Reduktion zeigte also, daß die von mir eingehends der Beschreibung dieses Versuches gemachte Annahme keineswegs bestätigt wurde. Während die Reduktion des ana-Nitro-para-Chlor-ortho-Toluchinolins einen normalen Verlauf ergeben hatte, trat bei dem Versuche, das isomere ana-Chlor-para-

[1]) Noelting und Trautmann, B. 23, 3675.

Nitro-ortho-Toluchinolin auf allgemein gebräuchlichem Wege zu reduzieren, Austausch und Abspaltung von Substituenten ein.

Para-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Da die Oxydation des ana-Chlor-ortho-Toluchinolins mittels Chromsäureanhydrid leicht zur entsprechenden Chinolinkarbonsäure geführt hatte, war es interessant, zu untersuchen, ob dies auch bei der Oxydation des para-Chlor-ortho-Toluchinolins der Fall wäre. Der Verlauf des Versuches zeigte, daß auch hier eine ziemlich leichte Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe eintrat, allerdings mit wesentlich geringerer Ausbeute. Um die Oxydation auszuführen, löste ich 3 g para-Chlor-ortho-Toluchinolin in 15 g konzentrierter Schwefelsäure, die ich mit 10 ccm Wasser verdünnte, unter Erhitzen am Rückflußkühler, ließ in die siedende Lösung tropfenweise eine Lösung von 8 g Chromsäureanhydrid in 8 ccm Wasser einfließen und hielt diese Mischung drei Stunden im Kochen, worauf ich die Lösung in etwa die fünffache Menge Wasser goß. Nach längerem Stehen hatte sich nur sehr wenig Chinolinkarbonsäure abgeschieden, die ich abfiltrierte. Das kochende Filtrat wurde mit einer Aufschlämmung von festem Baryt in heißem Wasser versetzt, das abgeschiedene Bariumsulfat, Bariumchromat und Chromhydroxyd abfiltriert, in die heiße Lösung Kohlensäure eingeleitet, um den überschüssigen Baryt zu entfernen,

und das abgeschiedene Bariumkarbonat durch nochmaliges Filtrieren entfernt. Darauf engte ich die klare Lösung ziemlich stark ein und fällte nach dem Erkalten die gebildete Chinolinkarbonsäure durch vorsichtiges Versetzen mit verdünnter Salzsäure aus. Den so erhaltenen weißen, aus feinen Nädelchen bestehenden Niederschlag kristallisierte ich aus Alkohol um und erhielt so feine, weiße Nadeln, die bei 220° schmolzen.

Analyse.

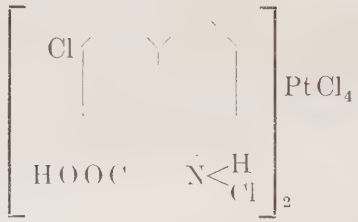
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Subst.: 0,1199 g. CO_2: 0,2544 g. H_2O: 0,0333 g.

($C_{10}H_6NClO_2$. Mol.-Gew.: 207,5.)

Berechnet:	Gefunden:
57,83 % C.	57,87 % C.
2,91 % H.	3,11 % H.

Platindoppelsalz der para-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Das Platindoppelsalz erhielt ich nach der üblichen Methode. Es bildete kleine gelbrote Kriställchen, die ich gut auswusch und lufttrocken zur Analyse verwandte. Das Platinsalz enthielt kein Kristallwasser.

Analyse.

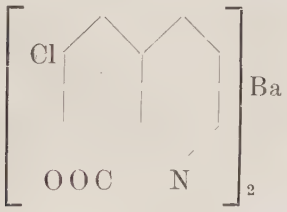
Platinbestimmung.

Subst.: 0,1320 g. Platin: 0,0314 g.

$[(C_{10}H_6NClO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$. Mol.-Gew.: 824,6]

Berechnet:	Gefunden:
23,63 % Pt.	23,79 % Pt.

Bariumsalz der para-Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Um das Bariumsalz darzustellen, suspendierte ich die Säure in heißem Wasser, versetzte mit chemisch reinem Bariumkarbonat und erhitzte bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Das überschüssige Bariumkarbonat wurde darauf abfiltriert und die Lösung stark eingeengt. Die nach Erkalten abgeschiedenen Kristalle löste ich zur weiteren Reinigung nochmals in heißem Wasser auf. Aus dieser Lösung schied sich das Bariumsalz in Form kleiner, weißer Kristalle ab, die kein Kristallwasser enthielten.

Analyse.

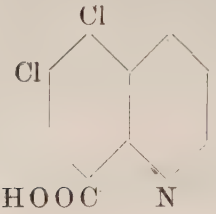
Bariumbestimmung.

Subst.: 0,1358 g. $BaSO_4$: 0,0573 g.

$[(C_{10}H_5NClO_2)_2Ba$. Mol.-Gew.: 550,4.)]

Berechnet:	Gefunden:
24,96 % Ba.	24,84 % Ba.

Ana-para-Dichlor-ortho-Chinolinkarbonsäure.



Auch die Oxydation des ana-para-Dichlor-ortho-Toluchinolins mit Chromsäureanhydrid zu der entsprechenden Chinolinkarbonsäure gelang gut, wenn auch die Ausbeute hinter der der beiden Monochlorkarbonsäuren zurück blieb.

In einer Mischung von 10 g konzentrierter Schwefelsäure mit 6 ccm Wasser löste ich 2 g der Dichlorverbindung, ließ unter Kochen am Rückflußkühler 5 g Chromsäureanhydrid, die ich in der gleichen Menge Wasser löste, zutropfen, und erhitzte etwa drei Stunden, worauf ich die Lösung in ziemlich viel Wasser goß. Zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure, Chromsäure und des Chromhydroxyds gab ich zu der siedend heißen Lösung eine Aufschlämmung von Baryt in heißem Wasser, leitete zum Ausfällen des überschüssigen Baryts Kohlensäure in der Siedehitze ein, filtrierte und engte die klare Lösung stark ein. Beim vorsichtigen Ansäuern erhielt ich einen weißen, kristallinischen Niederschlag. Durch nochmaliges Lösen in Alkohol erhält man kleine, weiße Nädelchen, die bei 215,5° schmelzen.

Analyse.

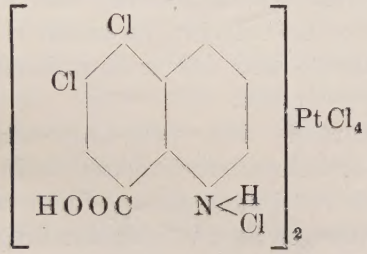
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Subst.: 0,0950 g. CO_2: 0,1721 g. H_2O: 0,0206 g.

($C_{10}H_5O_2Cl_2N$. Mol.-Gew.: 242.)

Berechnet:	Gefunden:
49,59 % C.	49,38 % C.
2,08 % H.	2,43 % H.

Platindoppelsalz der ana-para-Dichlor-ortho-Chinolin-karbonsäure.



Durch Versetzen der salzsauren Lösung der Säure mit Platinchlorid im Überschuß erhält man einen gelbroten, kristallinischen Niederschlag, der nach gründlichem Auswaschen direkt zur Analyse verwandt wurde. Das Platinsalz enthielt kein Kristallwasser.

Analyse.

Platinbestimmung.

Subst.: 0,1243 g. Platin: 0,0273 g.

$[(C_{10}H_5O_2NCl_2 . HCl)_2 PtCl_4$. Mol.-Gew.: 893.]

Berechnet:	Gefunden:
21,81 % Pt.	21,96 % Pt.

Zusammenfassung.

1. Sowohl ana-Chlor-ortho-Toluchinolin als auch para-Chlor-ortho-Toluchinolin lassen sich leicht und in guter Ausbeute aus den entsprechenden Amidotoluchinolinen gewinnen.

2. Während das para-Chlor-ortho-Toluchinolin ganz glatt und ohne Schwierigkeit direkt nitriert werden kann, ist die Nitrierung des ana-Chlor-ortho-Toluchinolins nur unter gewissen Vorsichtsmaßregeln ausführbar. Zweifellos entsteht im ersteren Falle die ana-, im zweiten Falle die para-Nitroverbindung.

3. Die Reduktion des para-Chlor-ana-Nitro-ortho-Toluchinolins gelingt sehr gut und fast quantitativ nach der üblichen Methode mit Eisenpulver und Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure. Dagegen liefert das isomere ana-Chlor-para-Nitro-ortho-Toluchinolin unter den gleichen Umständen nicht das gewünschte Amidoprodukt, sondern man erhält merkwürdigerweise unter Ersatz des Chlors durch Hydroxyl und Abspaltung der Nitro- oder Amidogruppe ana-Oxy-ortho-Toluchinolin.

4. Das para-Chlor-ana-Amido-ortho-Toluchinolin ist von mir durch Platinsalz und Benzoylderivat charakterisiert worden.

5. Aus para-Chlor-ana-Amido-ortho-Toluchinolin entsteht durch Diazotieren und Einführung von Chlor nach Sandmeyer das para-ana-Dichlor-ortho-Toluchinolin.

6. Ana-Acetamido-ortho-Toluchinolin und auch para-Acetamido-ortho-Toluchinolin sind direkt nitrierbar,

und zwar entsteht im ersteren Falle die para-, im andern die ana-Nitroverbindung. Durch Verseifung mit konzentrierter Salzsäure sind aus den beiden Nitro-Acetamido-ortho-Toluchinolinen die entsprechenden Nitro-Amidoverbindungen erhalten worden, während eine Verseifung mit Natronlauge die entsprechenden Nitro-Oxy-ortho-Toluchinoline lieferte, indem die Amidogruppe unter Abspaltung als Ammoniak durch Hydroxyl ersetzt wurde.

7. Versucht man in diese Nitro-Amido-ortho-Toluchinoline durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür nach Sandmeyer Chlor einzuführen, so wird nicht nur die Diazogruppe durch Chlor vertreten, sondern es wird gleichzeitig auch die Nitrogruppe durch Chlor ersetzt. Man erhält in beiden Fällen das ana-para-Dichlor-ortho-Toluchinolin, das auch aus dem para-Chlor-ana-Amido-ortho-Toluchinolin auf dem gleichen Wege erhalten wurde.

8. Der Umstand, daß sowohl aus dem para-Chlor-ana-Amido-Toluchinolin als auch aus dem Nitro-ana-Amido-ortho-Toluchinolin und aus dem Nitro-para-Amido-ortho-Toluchinolin das gleiche Dichlor-ortho-Toluchinolin resultiert, beweist, daß die Nitrierung des para-Chlor-ortho-Toluchinolins und des para-Amido-ortho-Toluchinolins in der ana-Stellung, diejenige des ana-Amido-ortho-Toluchinolins in der para-Stellung erfolgt.

9. Ana-Amido-para-Nitro-ortho-Toluchinolin kann mittels Eisenpulver glatt zu dem ana-para-Diamido-ortho-Toluchinolin reduziert werden.

10. Durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in schwefelsaurer Lösung lassen sich die von mir dargestellten Chlor-ortho-Toluchinoline zu den entsprechenden Chlor-ortho-Chinolinkarbonsäuren oxydieren. Diese sind durch Salze und Ester charakterisiert worden.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Universitätslaboratorium (naturwissenschaftlich-mathematische Abteilung) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Herrn Dr. Howitz, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus für die mir jederzeit gern gewährte liebenswürdige Unterstützung.

Freiburg i. Br. im Dezember 1911.

Karl Schöffel.